동시스퍼터법 및 레이저 어블레이션법에 의한 나노 컴포지트의 합성과 광학적 · 전기적특성

글 _ 윤종원
단국대학교 신소재공학과

1. 서론

복합 재료는 섬유 강화 플라스틱(FRA)과 같이, 섬유와 플라스틱을 혼합하는 것에 의해 기계적 성능의 향상을 도모한 폴리머계 재료를 기원으로 하고 있다. 복합층이라고 불리우는 관계에 기초해서 예측되는 기계적 성능향상이 설계 가능한 재료로서 복합재료는 지금까지 널리 보급되어 왔다. 최근의 복합 재료의 연구동향을 분류하면, (1)매트릭스를 바꾸어서 기능성을 높이는 방향과, (2)분산재를 바꿔서 기능성을 높이는 방향으로 크게 나누어진다. (1)에서는고온에서의 강도나 인성의 향상을 도모하고자 매트릭스를 유기계의 플라스틱으로부터 무기계의 금속 더 나아가서는 세라믹스로 치환된 복합재료가 1980년대 후반부터 활발하게 연구되어 왔다. 최근에는 이러한 흐름은 보다 내열성이나 역학적 기능이 뛰어난 재료를 향해서, 탄소나 금속간 화합물을 매트릭스로 한 복합재료의 연구가 진행되어 왔다. (2)로서는 분산재에 내열성에 뛰어난 SiC나 Al_2O_3라고 하는 새로운 섬유나 위스커를 사용해 역학적 성능을 향상시키려고 한 연구가 시행되어 왔다. 한편 새로운 분산재를 써서 새로운 기능성을 부여하고자 하는 연구도 많이 진행되어 왔다. 각종의 기능성을 갖춘 분체나 섬유를 이용해서 재료에 새로운 기능을 갖춘 시도로서는, 금속이 코팅된 마이카를 분산시킨 전자 실드성 재료, 초전도 산화물 분체를 분산시킨 경량초전도체, 카본 섬유로 강화된 복합재료의 전도체를 측정함으로써 수명 예측이 가능한 재료, 광파이버를 복합재료중에 넣어 아주 극소한 균열이 일어난 장소를 진단하는 것이 가능한 재료, 형상 기억 합금을 고무계 플라스틱에 넣어 환경에 따라서 형상이 변하하는 재료라고 하는 여러 가지 연구가 진행되어 오고 있다. 그러나 이들 새로운 시도의 대부분이 마이크로오더 이상의 마이크로인 복합에 의한 것이다. 이러한 종래형 복합 재료와는 다른 새로운 복합재료로서 주목되고 있는 것이 본 논문의 주제인 「서브미크론(10^{-7}m)로부터 나노메터(10^{-9}m)라고 하는 보다 미세한 스케일에서 복합화된 재료」로써 정의된 나노 컴포지트 내지는 나노 복합 재료이다. 나노 컴포지트는 종래 많은 복합재료가 지향하고 있던 기계적 기능의 향상뿐 아니라 다른 광학적, 전자기적 내지는 화학적이라고 하는 기능성을 나타내는 재료로서 근년 왕성하게 연구가 진행되고 있다. 본 논문에서는 나노 미립자가 매트릭스 중에 분산된 입자 분산형 구조를 가진 세라믹 베이스의 나노 컴포지트에 관해서 나노 컴포지트의 제조법과 기능 특성에 관한 본 집필자그룹의 연구를 중심으로 보고한다. 제 2 장에서는 지금까지의 나노 컴포지트의 조제법과 최근의 연구동향을 개관한 뒤 나노 컴포지트 조제의 요소 기술로서 중요한 나노 미립자 조제법을 스퍼터 법 및 레이저 어블레이션 법에 의해 검토한 연구에 대해서 보고한다. 제 3장에서는 나노 컴포지트가 가진 기능 특유의 발현 기구에 관한 사고와 그 실례에 대해서 개관한 후 광응답형 가스 센서기능, 포토루미네센스 특성, 광전극 특성을 가진 새로운 나노 컴포지트에 관한 연구에 대해서 보고한다. 마지막으로 제 4장에서 앞

으로의 나노 컴포지트에 관한 연구동향에 대해 다룬다.

2. 나노 컴포지트의 제조법

2.1. 현상과 연구 동향

나노 조직이 균일하게 분산된 나노 컴포지트의 합성에는 종래의 복합재료와 같은 기계적인 혼합 방법으로는 불가능하며 보다 화학적 내지는 물리적 방법의 적용이 필요하다. 가장 일반적인 방법은 나노 컴포지트를 구성시키는 요소를 먼저 일반적인 방식으로는 나노 컴포지트를 구성시키는 요소를 먼저 원자 또는 분자의 사이즈까지 나누는 것으로부터 시작된다. 이해리된 분자 또는 전자를 균일하게 혼합한 뒤 여러가지 양상으로 분리시키는 것에 의해 나노 컴포지트를 얻는 방식이다. 졸-겔 법이나 분무열 분해법 등의 여러 가지 액체 혼합상을 출발 원료로 하는 액상법은 수많은 연구가 진행되어 오고 있다. CVD나 PVD(진공증착, 스퍼터법, 레이저 어블레이션법)와 같은 기상법은 반드시 출발 원료를 혼합상으로 해둘 필요는 없고, 기상중에서 혼합 상태를 만들면 된다는 것으로부터 제 3장에 소개하는 것과 같이 무척 간편하게 나노 분산 구조가 실현가능한 경우가 있다. 그러나 통상은 나노 분산상의 사이즈나 구조의 제어는 어렵다. 이들 방법으로는 상분리과정을 포함하기 위해 열역학적으로 안정적인 혼합상을 만드는 체계적 합성이 곤란하며 나노 컴포지트를 제조 가능한 분산상과 매트릭스의 조합이 한정된다. 새로운 기능 재료 창조를 지향해서 임의의 조합으로부터 이루어지는 나노 컴포지트의 조제법의 개발이 기대되고 있다. 거기에서 새로운 사고방식으로서 근년 왕성하게 연구가 진행되고 있는 금속・반도체・세라믹스의 초격자 다층막의 조제법을 확장해서, 초미립자 분산상과 연속 매트릭스상을 교대로 적층해서 나노 컴포지트를 얻는 방법(상호적층법)이 제안되고 있다. 이러한 사고방식에 기초한 나노 컴포지트의 합성법으로서 요구되는 것은, 기상법일 것, 매트릭스와 분산상을 선택할 때의 소재의 자유도가 큰 수법일 것, 조건 설정에 의해 나노 미립자도 연속상의 조제가능한 수법일 것 등이 들어지고 있다. 증착법 및 CVD법 등은 구성 소재의 자유도에 문제가 있다. 이에 반하여 스퍼터법에서는 폴리머 이외의 대부분의 재료에 적용가능하며 또 레이저 어블레이션법에서는 스퍼터법에서는 어려운 폴리머나 복합 산화물 등에의 응용도 가능한 방법이다. 어느 방법도 연속층 박막을 합성하는 조건은 이미 충분히 확립된 것이다. 따라서 상호적층법에 의한 나노 컴포지트의 합성에는 요소 기술인 분산상 나노 미립자 조제 조건의 확립이 필요하다. 최근에는 나노 구조에 규칙성을 도입하는 방법에 대한 검토가 진행되고 있다. 그 하나가 화학 물질의 구조 규칙성이나 특이 구조를 이용한 것이며 층상화합물의 층간에 기둥이 되는 물질을 도입해서 Pillared Layerde Structure를 구축한 후 내재하고 있는 나노 스케일의 空 孔(공공) 내에 다른 물질을 넣는 것으로 나노 복합 구조를 얻는 방법, 제올라이트 등의 나노 폴리머 소재를 이용해서 규칙 구조 나노 컴포지트를 조제하는 방법 또는 전기 화학적 방법에 의해 얻어진 나노 포러스 구조를 이용한 방법 등이 있다. 또 다른 방법으로 자기 조직화 현상을 이용한 규칙 구조의 도입으로 계면 활성제와 같은 긴사슬의 분자를 사용해서 조제한 메소포러스의 이용 및 유기분자의 자기 조직화를 이용한 격자상태의 평면규칙배열의 이용이다. 또한 DNA의 염기배열을 이용한 나노 미립자 어레이의 구축이라고 하는 새로운 나노 규칙 구조의 구축에 관한 연구도 진행되고 있다. 한편 나노 스케일의 인공계면을 포트리소그래피로 도입하는 방법이 있으며 이 방법을 더욱 미세화해 나노 복합 재료 조제에 응용하고자 하는 방식도 추진되고 있다. 본 장에서는 이러한 연구 동향 속에서 종래의 나노 컴포지트 조제법의 구성 요소의 조합이 한정된다고 하는 문제점을 극복할 수 있는 방법으로서 기대되는 상호적층법을 들어 그 요소 기술로서 필요되는 입자 사이즈가 갖추어진 나노 미립자 조제법을 스퍼터 법과 레이저 어블레이션 법을 사용해서 검토한 본 필자그룹의 결과에 대해 보고한다.

2.2. 스퍼터 법에 의한 나노 미립자의 합성법

진공증착을 사용한 나노 미립자 조제법은 가스 중 증발법으로서 알려져 예전부터 검토가 시행되어 오고 있으며 각종 금속 나노 미립자가 상품화되고 있다. 한편 스퍼

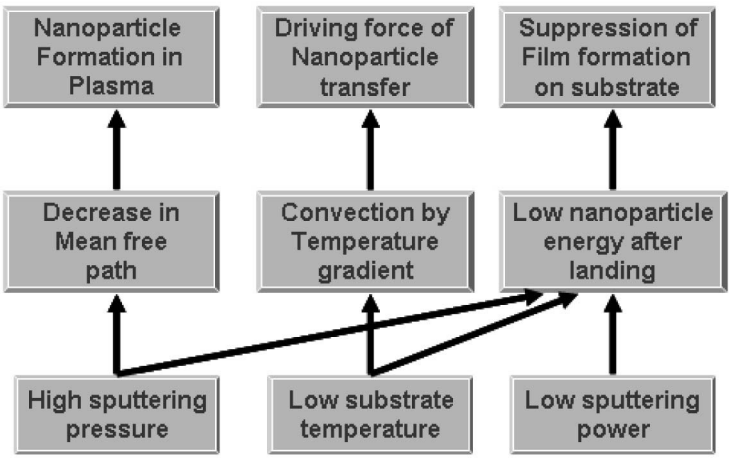

Fig. 1. Approaches to fabricate nanoparticles by sputtering method.

터 법에 대해서는1980년대 전반에 Gleiter, Birringer 등에 의한 골든 핑거와 조합된 나노 미립자의 대량 조제법과 그 성형체를 얻는 방법의 개발 이후 스퍼터에 의한 소위 나노 구조 재료(Nanostructured Materials)가 주로 고격점금속을 중심으로 활발하게 연구되고 있다. 나노 입자를 얻기 위한 방식을 정리한 것이 Fig.1이다. 플라즈마 중의 평균 자유 행정을 작게 해서 나노 미립자를 플라즈마 중에서 형성되어 무겁게 된 나노 입자를 온도 구배에 의한 대류로 기판까지 도달시켜 기판상에서 응집하지 않게끔 기판도달시의 에너지를 제어함으로써 나노 미립자가 안정적으로 얻어진다고 생각된다. 이를 위하여 스퍼터 압력을 크게 하거나, 기판을 냉각하거나, 스퍼터 출력을 작게 하는 것에 의해서 나노 미립자 합성조건이 되는 것이라고 사료된다. 특히 기판 냉각에 대해서 지금까지 많은 검토가 진행되어 왔다. 그러나 냉각하지 않은 조건하에서의 합성성조건과 얻어진 나노 입자의 형태와의 관계에 대해서는 상세하게 검토되고 있지 않다. 더욱이 2.1절에서 기술한 것과 같은 상호적층법에 의해 스퍼터 법만으로 나노 컴포지트를 합성한 예로서는 안정적인 합금계를 만드는 Mo/Al계에 있어서 Mo를 분산상 Al을 매트릭스로 하는 나노 컴포지트를 조제한 예를 들고 있다. 나노 스케일의 분산상을 얻기 위해서 수십 Pa라고 하는 통상의 스퍼터 조건보다도 2오더 정도 높은 압력하에서 기판을 액체 질소 온도로 냉각시킴으로서 수~수십nm의 Mo 나노 미립자합성에 성공 하였다. 통상의 조건에서의 Al 연속상증착과 조합해서 반복함으로써 Mo/Al 나노 컴포지트를 얻고 있다. 기능특성으로서 복합체의 경도의 Mo 함유율 의존성을 측정하고 있는데, 복합법칙으로부터 크게 떨어진 움직임은 얻어지지 않고 있다. 이 외에도 안정적으로 나노 미립자가 형성되는 조건이 아닌, 박막생성 조건하에서의 성장 초기 단계에 있어서의 도상구조를 이용해서 Au의 나노 미립자를 SiO_2연속상에 집어넣은 구조의 나노 컴포지트를 합성한 사례도 보고되고 있다.

2.3. 스퍼터법에 의한 Au 나노 미립자 생성 조건

RF 출력을 100W에 고정해서 스퍼터 압력을 13.3~26.7Pa의 범위로 변화시키면 압력으로는 연속 막 형성 직전의 망막상 조직이 관측되어 압력의 증가와 함께 고립 나노 미립자가 형성되고 더욱 압력을 높이면 입자 사이즈는 감소했다. 한편 스퍼터 압력을 고정해서 RF 출력을 50~200W의 범위에서 변화시키면, 금 나노 입자의 평균 사이즈는 RF 출력의 증가와 함께 증가하여 나노 미립자로부터 망막상 조직에로 형태가 변화했다. 금 나노 미립 형성성은 8.00<p<40.0Pa의 범위로 일어나며 압력이 높은 영역에서는 RF 출력이 높은 영역에서 미립자가 관측된다. 스퍼터 압력과 스퍼터 출력을 변화시키는 것에 의해 입자 사이즈는 3~12nm의 사이에서 변화했다. 또한 스퍼터 압력을 53.3Pa 이상으로는 Au의 생성물은 기판상에

서 관측되지 않는다. 이것은 스퍼터된 원자수의 감소 내지는 스퍼터된 화학종과 Ar 이온과의 충돌에 의한 금나노 미립자의 기판에의 이동속도 감소에 기인하는 것이라고 여겨진다. 나노 미립자가 형성되는 영역 가운데 미립자가 생성되지 않게 되는 영역에 가까운 측에서는 생성된 나노 미립자의 사이즈 분포 폭은 작아지며 스퍼터 시간을 늘려도 나노 미립자가 안정적으로 형성되지만 역으로 박막 형성 영역에 가까운 측에서는 사이즈 분포가 넓고 스퍼터 시간을 길게 함에 따라서 도상으로 성장한 것으로부터 기판 상에서의 성장이 일부 진행하고 있는 것이라고 여겨진다. Au 나노 입자 생성에 필요한 조건은 (a)높은 스퍼터 압력하에서의 충돌을 반복함에 따른 기상중에서의 핵형성과 성장, (b)막형성을 억누르기 위해 기판상에서의 스퍼터종의 저 에너지화라는 두가지 점이라는 것을 알았다. 또한 상기의 Au 나노 입자가 안정적으로 생성되는 조건과 통상의 SiO_2 연속막 형성 조건을 조합해서 Au/SiO_2 나노 컴포지트를 합성할 수 있었다. 이 방법의 특징은 사이즈의 제어가 용이하고 단분산에 가까운 나노 미립자를 그대로 이용할 수 있다는 것으로부터 물성의 사이즈 의존성이라고 한 기초적인 연구에 적합한 물질이 얻어지는 것이 예로서 들리고 있다. 그렇지만 압력 조건을 변화시키는 것이 필요함으로 인해서 막성장 초기 단계를 이용한 방법과 비교해서 보면 합성시간의 단축화는 어렵다.

2.4. 레이저 어블레이션 법에 의한 나노 미립자의 조제

레이저 어블레이션 법은 타겟 조성과 같은 조성의 막을 조제할 수 있는 방법으로서 근년 초전도특성이나 압전성을 가진 복합산화물막의 조제법으로서 수없이 사용되어 왔다. 최근에는 지금까지의 물리적 방법으로는 곤란했던 여러 가지의 나노 구조 물질의 조제에로 응용되게끔 되었다. 실리콘 나노 미립자나 카본 나노 튜브라고 하는 것이 그 대표적인 예이다. 그러나, 레이저 어블레이션을 산화물 나노 미립자 합성에 적용한 예는 Al_2O_3, 유리, Ca-Fe-O계 복합산화물 등이 예로 제시되는데 합성 조건의 상세한 검토나 얻어진 나노 미립자의 충분한 분석은 행해지고 있지 않다. 레이저 어블레이션법은 불순물의 혼입이 억제될 것 재료 선택의 자유도가 클 것 조제 분위기와 그 설정압력 범위의 자유도가 큰 것 등으로부터 나노 미립자의 뛰어난 합성법이 될 것이라고 기대된다. 한편 레이저 어블레이션법을 이용해서 나노 컴포지트 합성을 시험한 례로서는, CdTe 나노 미립자를 SiO_2 매트릭스 가운데 및 Cu 나노 미립자를 Al_2O_3 매크릭스 중에 집어넣은 나노 컴포지트 구조를 상호적층법에 의해 조제한다고 하는 보고가 있다. 어느 경우도 막성장의 초기 단계에서의 아일랜드 구조를 이용해서 나노 미립자를 얻고 있으며 뛰어난 비선형 광학 특성을 얻고 있다. 본연구에서는 산화물 나노 미립자로서 강유전체 및 형광체라고 하는 응용을 지향해서 검토가 진행되어 오고 있는

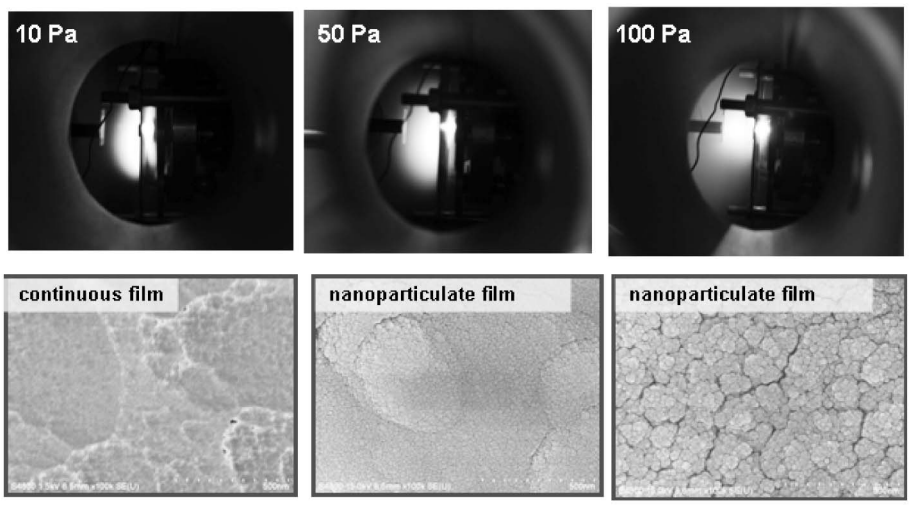

Fig. 2. FE-SEM images of $CaWO_4$ films deposited at 200mJ/pulse under various Ar pressures.

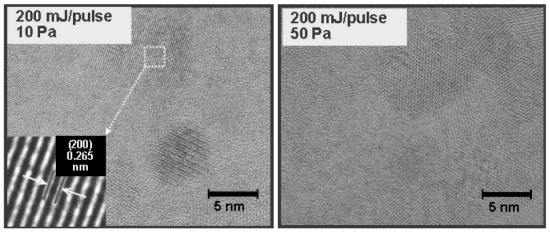

Fig. 3. High resolution TEM images of $CaWO_4$ films deposited under various Ar pressures.

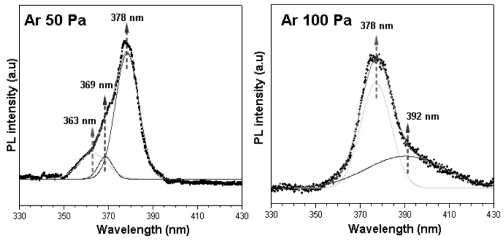

Fig. 4. PL of $CaWO_4$ deposited at 50 Pa exhibited emission bands at 377, 369 and 363, which is blue-shifted compared with that bulk target $CaWO_4$.

$BaTiO_3$ 및 $CaWO_4$의 예를 들어, 엑시머레이져 어블레이션법에 의한 나노 미립 조제 조건을 검토한 결과에 대해서 다룬다.

2.5. 레이저 어블레이션법에 의한 복합산화물 나노 미립자 형성 조건

레이저 어블레이션에 의해 합성한 나노 미립자의 형태는 분위기 압력에 강하게 의존하고 다른 Ar 압력 영역에서 세 개의 전형적인 형태가 관찰된다. 1Pa 이하의 압력에서는 연속막이 얻어져 미립자는 거의 인정되지 않았다. 50~100Pa의 압력범위에서는 직경 2~9nm의 나노 미립자가 관측되었다. 200Pa 이상으로는 응집체가 생성되게끔 되어 내부는 나노 미립자로부터 구성되었다. 각 영역의 경계 압력 범위에서는 이들 생성물의 혼합물이 관측되었다. 나노 미립자 생성역인 100Pa의 Ar 중 250mJ/pulse로 10,000펄스의 레이저 조사에 의해 얻었던 시료를 X선 회절에 의해 분석한 결과 기판가열 또는 후속 열처리 공정 없이 상온에서 결정화된 회절 피크가 관측 되었다. Fig. 2에는 각 압력하에서의 고밀도 플라즈마 형태로 생성된 플룸을 나타내며 그 압력 하에서 관찰된 표면 관찰 결과이다. 저 압하에서는 연속 막의 형태이나 압력이 증가 함에 따라 나노 미립자 박막이 형성됨을 관찰 할 수 있었다. 또한 Fig. 3에는 10 Pa 및 50Pa에서 합성된 시편의 TEM 관찰의 결과를 나타내고 있다. 고배율 TEM 결과에서 나타난 것과 같이 열처리 공정 없이 결정화된 격자 이메지를 얻을 수 있었으며 면간거리는 0.265nm로 나타 났다. XRD 회절패턴 및 TEM 회절패턴 분석 결과 상온에서 결정화된 복합 산화물 형광체인 $CaWO_4$상이 확인 되었다. 또한 Fig. 4에는 50Pa 및 100Pa에서 합성된 $CaWO_4$의 포토루미네슨스(PL) 특성을 나타내는데 벌크체의 Emission 피크 파장이 420nm에 반해 본 실험에서 레이져 어블레이션에 의해 합성된 나노 미립자 박막에서의 Emission 피크 파장이 370nm에서 관찰되는 것으로 보아서 사이즈 효과에 기인한 단파장영역으로의 쉬프트로 사료된다[1-3].

엑시머 레이저에 의해 합성된 실리콘 나노 미립자의 사이즈는 관성유체 모델을 사용하는 것에 의해 다음과 같이 나타낸다.

$$d_m \propto \sqrt[3]{p}$$

여기에서 d_m은 실리콘 입자 지름, p는 가스 압력이다. 응집체의 사이즈로서 실험적으로 얻어진 값으로부터 계산되는 압력 의존성의 지수치는 1/3.3이며, 식으로부터 얻어진 값1/3과 거의 일치하며, 응집체가 상기의 식에 따르는 것이라고 생각된다. 불활성 가스 분위기 중에서의 레이저 어블레이션에 의한 실리콘 나노 미립자의 생성 과정이 2차원의 레이저 유기형광 및 레리 산란 이메징에 의해 연구되고 있다. 그것에 따르면 실리콘 나노 미립자는 레이저 조사 후 수백 마이크로초 후에 Si 원자로 이루어진 플룸의 형성, 수백 마이크로 초로부터 수십 미리초의 사이에서의 실리콘 나노 미립자의 응집에 의한 형성의 2단계를 거쳐 형성된다. 복합 산화물 나노 미립자의 응집체도 실리콘의 경우와 마찬가지로 형성된다고 생각된다.

3. 나노 컴포지트의 기능특성

3.1. 현재 상황과 연구 동향

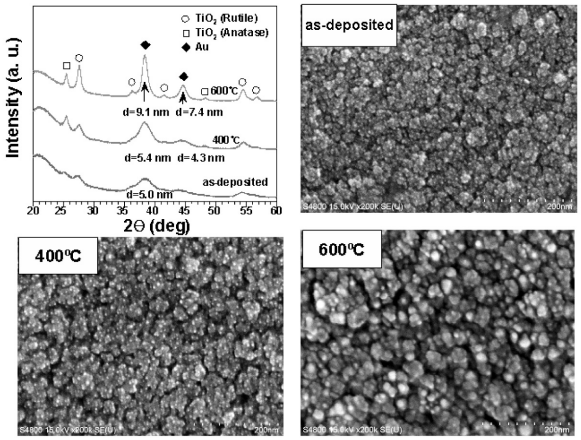

Fig. 5. XRD patterns and FE-SEM images of Au/TiO_2 nanocomposite films heated at different temperatures.

나노 컴포지트는 종래의 복합재료의 사고방식으로부터 예상되는 성질로서 예컨대 복합체로부터의 예측과 크게 다른 특성을 얻을 수 있는 경우가 있으며 이 점이 새로운 기능 재료로서 기대되는 이유이다. 이러한 특성은 나노 컴포지트가 갖는 분산 효과, 사이즈 효과, 계면효과 등에 의해 생기는 것이라고 여겨진다. 분산 효과란 무척 미세한 물질이 균일하게 분산하고 있는 것에 의해 물질, 양자, 결함 등의 이동이 효율성 있게 촉진 내지는 저해되는 효과이다. 사이즈 효과란 기능을 가진 분산상이 양자효과가 나타날 정도로 작아지기 때문에 벌크와는 다른 성질이 나타나게 되는 효과이다. 계면효과란 계면 영역에 있는 원자 또는 분자가 무척 많아짐으로써 계면에 있어서 생기는 기능을 고밀도로 집적화 가능한 효과이다. 또한 나노 스케일의 분산상을 도입함으로써 전자나 포논의 전반을 제어하고 전도도나 열전도도가 복합법칙의 예측과는 크게 다른 결과도 보고되고 있다. 최근에는 나노 스케일의 도전성분 분산이 갖는 대전효과가 일으키는 클론 브로케이드를 이용한 단일 전자 트랜지스터의 시도나 자장에 의한 자성분산상의 대전 효과의 차이를 이용한 그래뉼라형 거대 자기 저항 현상 등도 왕성하게 연구되고 있다. 이들은 모두 분산효과를 이용한 것이다. 더욱이 광자나 전자파와의 상호작용에 의해 생기는 광학적 기능이나 자기적 기능은 매트릭스로서 이들과 상호작용하지 않는 물질을 선택하면 나노 스케일 분산상의 특성을 그대로 이용 가능하다. 특히 사이즈가 작아짐에 따라 분산상의 전자 준위가 이산되거나 결정자 사이즈가 자구 사이즈보다 작아짐으로써 일어나는 효과를 매트릭스에 보호된 형태로 직접 외부로부터 이용할 수 있게 된다. 자기적 성질에서는 초상자성, 광학적 성질에서는 비선형 광학 효과나 벌크 물질에서는 금지된 천이를 개입한 포토루미네센스 등이 사이즈 효과를 이용한 기능으로서 많이 연구가 진행되어 있다. 또한 고밀도로 집적된 계면에서는 화학반응, 화학흡착, 전자 이동, 에너지 장벽 등을 이용한 화학적, 전자적, 광학적 프로세스를 효율적으로 이용하는 장이 된다. 저온고상반응제어, 촉매・센서 기능 발현의 저온화, 전자-홀 재결합의 억제 등을 이용한 화학적 기능 재료의 대다수가 이 계면 효과를 이용하고 있다. 본 연구에서는 이러한 여러 가지 응용전개의 가능성 가운데 광응답형 가스 센서, 포토루미네센스, 광전극이라고 하는 빛 내지는 빛과 화학이 서로 얽힌 기능을 가진 나노 컴포지트를 들어, 그 기능특성의 발현기구와 나노 구조의 관계에 대해서 검토한 본 필자 그룹의 결과에 대해서 보고한다.

3.2. 광전극[M/TiO_2 (M=Au, Pt)]

광기능성 나노 컴포지트에서는 투명성 아몰퍼스상 및 불활성인 것으로부터 보통 SiO_2가 매트릭스로서 이용된다. 이러한 경우 매트릭스의 역할은 단순하게 나노 미립자를 유지 또는 보호하는 것에 있으며 매트릭스의 기능성은 거의 이용되지 않는다. 매트릭스에 기능성을 포함한 물질을 사용하면 나노 미립자와 매트릭스의 상호작용을 이용한 새로운 기능성 나노 컴포지트를 창조하는 것이 가능하게 된다고 여겨진다. 본 필자는 이러한 나노 컴포지트를 active matrix nanocomposite라고 부른다[4]. 산화 티탄(TiO_2)은 광촉매나 광전극이라고 하는 광기능성을 갖추고 있으므로 이러한 새로운 나노 컴포지트의 매트릭스로서 생각하는 것이 가능하다. 이러한 사고방식에 기초해서 TiO_2와 CdSe나 ZnS라고 하는 화합물 반도체 내지는 촉매능을 가진 Pt 또는 Au와의 나노 컴포지트를 제작하여 수분해용 광촉매나 광전극으로서의 검토가 행해져 왔으나, 그 상세한 검토는 아직 진행되지 않고 있다.

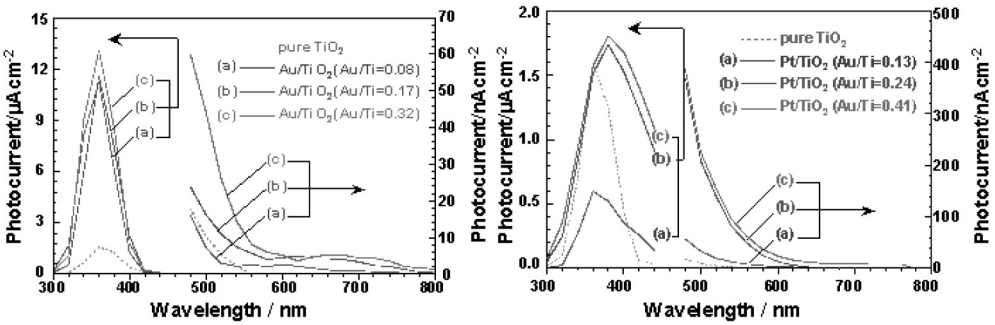

Fig. 6. Photocurrent spectra of Au/TiO_2 nanocomposite electrodes with different Au contents and Pt/TiO_2 nanocomposite electrodes with different Pt contents.

여기에서는 동시 스퍼터법에 의해 Au/TiO_2 및 Pt/TiO_2나노 컴포지트를 합성하여 그 나노 구조와 광학적 성질이나 광전기화학적 성질과의 관계에 대해서 검토했다[4,5]. M/TiO_2 (M=Au, Pt) 나노 컴포지트 박막은 직경 0.5mm의 백금선을 직경 100mm의 루틸형 산화 티탄 타겟 위에 대칭으로 두고 동시 스퍼터 하는 것에 의해 합성했다. 스퍼터 조건은 100W, Ar0.53Pa 가운데, 2시간이었다. 백금선의 길이를 바꿈에 따라서 Pt의 농도를 Pt/Ti 원자비로 0.08,0.18,0.25.로 변화시켜, 스퍼터 증착후 300~700°C로 열처리를 행했다. 광전극특성의 측정에는 시료를 ITO 유리 위에 제막해서 작용극으로서 쓰고, 대극으로서 Pt, 참조극으로서 Ag/AgCl 전극을 사용했다. 작용극의 전위를 일정하게 해서 단색광의 파장을 변화시키면서 얻어진 광전류를 측정했다. 또한 분광광도계(오오츠카 전자,IUMC-7000)과 He-Cd 레이저(325nm)을 이용해서 24K로 형광 스펙트럼을 측정했다. Fig.5에 XRD 회절 패턴의 측정결과로부터 쉐러 식에 의해 계산된 평균입자 사이즈는 데포지션 후 Au의 평균입자 반경이 5nm 이며 400°C열처리 후 평균 입자 사이즈는 7nm이며 600°C에서 열처리한 결과는 10nm로 FE-SEM에 의해 관찰한 결과와 일치하고 있음을 보여주고 있다[4].

3.3. Pt/TiO_2 나노 컴포지트의 광전극특성

전형적인 Pt/TiO_2 나노 컴포지트 박막과 TiO_2 박막의 600°C 열처리후의 광전극특성을 비교한 것을 Fig. 6에 나타낸다. TiO_2 박막은 그 밴드 캡이 3eV 정도인 것으로부터 자외선에 대한 응답이 크고, 가시광 파장에 대한 광전류는 작았지만, Pt/TiO_2 및 에서는 광전류의 값 자체는 작았지만, 가시광에 대한 광전류가 관측되었다. 증착직후의 Pt/TiO_2 및 Au/TiO_2 동시 스퍼터 막은, TEM 사진으로부터 직경 1~2nm의 나노 분산상을 갖는데, TED와 XRD의 결과로부터 막은 아몰퍼스였다. 600°C에서의 열처리에 의해 나노 미립자의 사이즈는 직경 5~10nm로까지 커져 Pt 금속과 루틴형의에 의한 회절 피이크가 관측된다. 나노 컴포지트 막(Pt/Ti 원자비율 : 0.18)의 XPS에 의한 분석의 결과, Pt는 열처리에 의해 PtO_2의 상태로부터 금속으로 환원되었으나, Ti는 크게 변화되지 않고 거의 TiO_2-x의 상태인 것을 알았다. X선 회절로부터 TiO_2 매트릭스의 결정화는 400°C로부터 시작되지만 Pt의 결정화는 500°C 이상에서 일어났다. 가열한 박막으로부터는 아나타제상만이 관측되었지만, Pt/TiO_2 나노컴포지트 막으로부터는 루틴상만이 관측되었다. 아나타제상은 800°C 이하에서 안정적으로 800~900°C에서 루틴상으로 변화한다고 보고되고 있다. 이들은 나노 컴포지트 가운데의 백금 나노 미립자가 아나타제형의 TiO_2상의 생성을 저해하고 있다고 생각된다. 열처리한 나노 컴포지트의 TiO_2 매트릭스의 회절 피이크 위치는 루틸의 피이크 위치와 일지하고, Pt와 TiO_2가 완전하게 상분리하고 있는 것이라고 여겨진다. 광학흡수에 대해서는 Pt 나노 미립자의 표면 플라즈몬 공명에 의한 흡수가 작기 때문에, 가시역에서는 거의 인정되지 않았다. 또, TiO_2와 Pt/TiO_2 나노 컴포지트의 광학흡수단은 각각 약 530nm와 450nm

였다. 자외선조사에 의한 포토 루미네센스를 TiO_2와 Pt/TiO_2 나노 컴포지트(레이저 어블레이션에 의해 조제한 시료)로 비교한 바, Fig.6에 보이듯이 나노 컴포지트만으로부터 750nm 부근에서 관측되었다. 이것은 TiO_2 매트릭스 중에 균일하게 분산된 Pt 나노 미립자가 TiO_2 밴드캡 중에 에너지 준위를 형성한 것으로 생각된다. 이러한 에너지 준위의 형성에는 Pt 나노 미립자와 TiO_2와의 계면 상태가 중요한 역할을 다하고 있다고 생각된다[5].

M/TiO_2(M=Au, Pt) 나노 컴포지트막을 동시 스퍼터법에 의해 조제해, 그 광전극특성을 계측한 바, TiO_2 만으로는 응답하지 않았던 가시광에 대해 나노 컴포지트 막이 응답을 보이는 것을 알았다. 조제 직후의 막은 아몰퍼스었으나, 열처리에 의해 Pt 나노 미립자와 루틸형의 TiO_2가 얻어졌다. Pt 나노 미립자의 사이즈는 열처리와 함께 증가했다. 나노 컴포지트 막의 광학 흡수단은 거의 450nm로, 자외선광 여기에 의한 루미네센스가 24K로 750nm 부근에 관측되었다. Pt 나노 미립자의 TiO_2 매트릭스 중에의 균일분산에 의한 밴드 캡 간에의 계면 에너지 준위가 시사된다.

4. 장래 전망

본 필자의 연구를 중심으로 기능성 나노 컴포지트의 합성법과 기능특성에 관한 연구에 대해서 다루었다. 나노 컴포지트의 연구의 미래는 본 논문에서도 상세히 다룬 구조제어 조성 제어 기능 특성이라고 하는 것이 계속적으로 연구의 중심이 되어 가고 있는 것으로 여겨진다. 구조제어에서는 우선 분산상의 사이즈, 형태, 결정성의 제어가 가장 중요한 과제이지만, 현단계에서는 금속이라고 하는 비교적 제어가 용이한 물질을 제외하고, 자유롭게 이들을 제어 가능한 단계에는 없다. 레이저를 사용한 프로세스는 무척 많은 가능성을 실현시킬 방법이지만 아직 연구는 시작되었을 뿐이다. 다음으로 규칙구조(특히 2차원적인 규칙구조)의 도입이 뜨거운 화제이며 특히 자기 조직화 과정을 이용하고자 하는 시도가 활발하다. 또 하나의 방향이 클러스터 과학의 분야로부터의 사고방식의 확장으로 클러스터를 하나의 기능 유니트로 정해 이것을 조합해서 재료화하거나 클러스터를 이온 결정에 있어서의 이온으로 감정해 이것을 조합해서 결정화시킨다고 하는 사고방식에 근거한 연구도 시작되고 있다. 조성 제어에서는 열역학적인 제어로부터 지금까지 불가능했던 조합의 나노 컴포지트를 상호적층법으로 합성하고자 하는 시도 및 기능성 매트릭스 (예컨대 TiO_2, ZnO, SnO_2 등)을 이용해서 분산상과 매트릭스와의 상호작용을 이용하고자 하는 시도 등이 나노 구조에서의 조성 제어 등이 커다란 흐름일 것이다. 더욱이 최근 개발되어 온 플라렌이나 카본 나노 튜브를 분산상으로서 폴리마 컴포지트를 얻고자 하는 시도도 종래의 상식에 사로잡히지 않는 새로운 시도일 것이다. 기능 특성이란 지금까지의 기능성 나노 컴포지트에 관한 연구의 대개가 비선형 광학 효과나 포토루미네슨스를 대상으로 해 왔으나 최근에는 거대자기저항 또는 단일 전자 트랜지터, 촉매, 광전기 화학 기능, 센서라고 하는 새로운 분야의 연구자가 그 특이한 기능을 이용하고자 참여해 오고 있다. 또한 근년 주목되고 있는 인텔리젠트 재료와 나노 컴포지트와의 상관성에 대해서도, 인텔리젠트 재료 창조에는 수~수십 나노미터의 크기로 발현하는 기능이 특히 중요하게 여겨져서 나노 미터 오더에서의 불균일성을 이용한 비선형인 기능 특성이 이러한 재료의 창조에 필요하며, 나노 컴포지트의 조직에 중요한 역할을 하고 있다고 여겨지는 상분리 상태와 완전혼합상태 간의 천이 상태에 유사한 점으로부터 나노 컴포지트 연구는 인텔리젠트 재료 창조를 위한 중요한 어프로치의 하나로 여겨지고 있다.

참고문헌

1. J.-W. Yoon, T. Sasaki, and N. Koshizaki, "Pressure-controlled Preparation of Nanocrystalline Complex Oxides Using Pulsed-laser Ablation at Room Temperature", *Appl. Phys. A*, **76** 641 (2003).
2. J. H. Ryu, J.-W. Yoon, K. B. Shim, T. Sasaki, and N. Koshizaki, "Room Temperature Deposition of Nanocrystalline $CaWO_4$ Films by Pulsed Laser Ablation and Their Optical Properties", *J. Appl. Phys.*, **99** 086103 (2006).
3. J. H. Ryu, J.-W. Yoon, K. B. Shim, and N. Koshizaki, "Room-Temperature Deposition of Nanocrystalline

$PbWO_4$ Films by Pulsed Laser Ablation", *Appl. Phys. A*, **84** 181 (2006).
4. J.-W. Yoon, T. Sasaki, and N. Koshizaki, "Photoelectrode Properties of Nanocomposite Thin Films Based on Interfacing Nanosized Noble Metal and TiO_2", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5** [11] A256 (2002).
5. J.-W. Yoon, T. Sasaki, N. Koshizaki, Y. Noguchi, and M. Miyayama, "Comparison of Photoelectrode Properties Between TiO_2 Thin Films Doped with Tantalum and Dispersed with Nanosized Gold", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7** [7] A172 (2004).

윤 종 원

- 1986년 한양대학교 무기재료공학과 공학사
- 1987년 삼성전자(반도체) 사원
- 1995년 JAIST 재료과학과 이학석사
- 1999년 동경대학교 첨단학술공학(전자재료) 공학박사
- 2000년 일본산업기술종합연구소(AIST) 연구원
- 2008년 단국대학교 신소재공학과 조교수
- 2011년 단국대학교 에너지인력양성사업단 사업단장